

**MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

Patent Number: JP4100221  
Publication date: 1992-04-02  
Inventor(s): MISAWA NOBUHIRO  
Applicant(s): FUJITSU LTD  
Requested Patent: JP4100221  
Application Number: JP19900217833 19900818  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/285; H01L21/28  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To form the surface of a high melting point metallic layer smooth and excellent in coverage so that the surface cannot become rough by making surface treatment to a high melting point metallic compound layer containing nitrogen in a plasma atmosphere containing either nitrogen or oxygen.  
**CONSTITUTION:** A high melting point metallic compound layer containing nitrogen is surface-treated in a plasma atmosphere containing either nitrogen or oxygen. In order to remove a natural oxide film, etc., produced on a barrier metal layer 5, the surface treatment is made on the barrier metal layer 5 with a solvent, such as hydrofluoric acid, etc. Then, after placing a sample on the susceptor 9 in a surface treatment chamber 8, a mixed gas of, for example, NF<sub>3</sub> gas (10sccm) and N<sub>2</sub> gas (100sccm) is introduced into the chamber 8 and an RF bias is applied across an RF electrode 10 below the susceptor 9 so as to make plasma treatment on the surface of the barrier metal layer 5 composed of TiN.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-100221

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/285  
21/28

識別記号

3 0 1 R  
A  
B

庁内整理番号

7738-4M  
7738-4M  
7738-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)4月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 平2-217833

⑰ 出 願 平2(1990)8月18日

⑱ 発 明 者 三 沢 信 裕 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑳ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 窒素または酸素を少なくともいずれか1つを含むプラズマ雰囲気中で窒素含有高融点金属化合物層(5)を表面処理する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(2) 前記プラズマ雰囲気中で表面処理する際、前記窒素含有高融点金属化合物層(5)にイオンを照射することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

(3) 前記窒素含有高融点金属化合物層(5)をウェット処理した後、前記プラズマ表面処理することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

(4) 前記プラズマ表面処理後、大気雰囲気中に曝すことなく連続的に前記窒素含有高融点金属化

合物層(5)上に高融点金属層(6)を形成することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔概要〕

半導体装置の製造方法に関し、

バリアメタル層上に高融点金属層を形成する際、高融点金属層を表面形状の荒れを生じないように滑らかに、かつカバレッジ良く形成することができ半導体装置の製造方法を提供することを目的とし、

窒素または酸素を少なくともいずれか1つを含むプラズマ雰囲気中で窒素含有高融点金属化合物層を表面処理する工程を含むように構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明はTiN等のバリアメタル層及びタングステン等の高融点金属層及びアルミニウム層等か

らなる配線層を形成する工程を有する半導体装置の製造方法に関する。

近時、半導体集積回路の高集積化に伴い、配線スケールの微細化が進んできている。その結果、従来のアルミニウム等を主とする配線ではエレクトロ・マイグレーション等による信頼性の低下が顕著となってきている。

このため、アルミニウムに替わり、タングステン等のエレクトロ・マイグレーションに対して強い配線材料を用いた配線形成技術が必要になってきている。

#### 〔従来の技術〕

第4図は従来の半導体装置の製造方法を説明する図であり、第4図において、31はSi等からなる基板、32はソース／ドレイン等の拡散層、33はSiO<sub>2</sub>等からなる絶縁膜、34は絶縁膜33に形成されたコンタクトホール、35はTiN等からなるバリアメタル層、36はW等からなる高融点金属層、37はSiO<sub>2</sub>等からなる絶縁膜である。

コンタクトされるバリアメタル層35、高融点金属層36からなる配線層を得ることができる。なお、ここでのバリアメタル層35は基板31のSiと高融点金属層36のWとの熱拡散による反応を防止する機能を有する他、基板31と高融点金属層36との接着を強固に行うための接着層としての機能を有している。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上記した従来の半導体装置の製造方法では、バリアメタル層35上に高融点金属層36を形成する場合、バリアメタル層35表面に生じた自然酸化膜等を除去するためにフッ酸等の溶剤を用いてバリアメタル層35の表面処理を行っていた。このため、高融点金属層36となるタングステンの成長初期において、核形成が一様におこらず、その結果として結晶粒径が大きくなり、高融点金属層36の表面形状が滑らかにならず荒れてしまうという問題があった。このように、高融点金属層36の表面形状が荒れると、特に微細化されるに伴い、高融点金

次に、その製造方法について説明する。

まず、第4図(a)に示すように、例えばイオン注入により基板31に拡散層32を形成し、例えばCVD法により基板31上にSiO<sub>2</sub>を堆積して絶縁膜33を形成し、例えばRIEにより絶縁膜33を選択的にエッチングして絶縁膜33にコンタクトホール34を形成するとともに、コンタクトホール34内に拡散層32が形成された基板31を露出させる。

次に、第4図(b)に示すように、例えばCVD法によりコンタクトホール34内の拡散層32とコンタクトを取るようTiNを堆積してバリアメタル層35を形成した後、バリアメタル層35上に発生した自然酸化膜等を除去するために、フッ酸(硫酸でもよい)等の溶剤を用いてバリアメタル層35の表面処理を行う。

そして、バリアメタル層35表面処理後の試料を大気雰囲気中を介してウェット処理装置から成膜装置に移し替えて、例えばCVD法によりバリアメタル層35上にWを堆積して高融点金属層36を形成して、第4図(c)に示すような拡散層32とコ

属層36がカバレッジよく形成するのが困難になるという問題があり、多層化、平坦化等の大きな支障となっていた。

そこで、本発明は、バリアメタル層上に高融点金属層を形成する際、高融点金属層を表面形状の荒れを生じないように滑らかに、かつカバレッジ良く形成することができる半導体装置の製造方法を提供することを目的としている。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明による半導体装置の製造方法は上記目的達成のため、窒素または酸素を少なくともいずれか1つを含むプラズマ雰囲気中で窒素含有高融点金属化合物層を表面処理する工程を含むものである。

本発明に係る窒素または酸素を少なくともいずれか1つを含むプラズマには、窒素、窒素含有化合物、酸素、酸素含有化合物のうちいずれか1つを含むプラズマであればよく、例えばN<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>はバリア性

の点で1%以下が好ましい)等よりなるプラズマが挙げられる。また、窒素含有高融点金属化合物層には、TiN、WN、TiON、MoN、ZrN等が挙げられる。

本発明においては、窒素含有高融点金属化合物層をその表面に生じた自然酸化膜等を除去するためにウェット処理した後、前記プラズマ表面処理する場合であってもよい。

本発明においては、前記プラズマ雰囲気中で表面処理する際、窒素含有高融点金属化合物層にイオンを照射する場合であってもよく、この場合、イオン照射せずにラジカルのみでケミカルな表面処理を行う場合よりも更に窒素含有高融点金属化合物層の表面状態を滑らかにすることができ好ましい。これはイオンによる窒素含有高融点金属化合物層表面のスパッタエッチングが無選択に行われるためと推定される。

本発明においては、前記表面処理後、大気雰囲気中に曝すことなく連続的に窒素含有高融点金属化合物層上に高融点金属層を形成する場合であ

てもよく、この場合、高融点金属化合物層が酸化されないようにして高融点金属化合物層上に酸化膜を生じないようにすることができ、窒素含有高融点金属化合物層と高融点金属層とのコンタクト抵抗を増加させることなく安定に窒素含有高融点金属化合物層上に高融点金属層を形成することができる。

#### (作用)

窒素含有高融点金属化合物層となる例えばTiNは堆積直後、あるいはアニール後においてNaCl構造を持つ多結晶体であるが、最表面に部分的に存在するTiのダングリングボンド(あるいは欠陥)には酸素等が吸着していると考えられる。このような欠陥に高融点金属層となるタングステンの成長初期において核形成が集中するため、従来では高融点金属層の表面形状が悪くなっていたと考えられる。これに対し、本発明のプラズマ処理を行うと、TiN表面は一樣な表面状態をもつこととなり、タングステンの核形成が一樣となり、

結晶配向も揃うため、平坦な形状となると考えられる。

#### (実施例)

第1図～第3図は本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施例を説明する図であり、第1図は一実施例の製造方法を説明する図、第2図は一実施例の製造装置を示す概略図、第3図は一実施例の効果を説明する図である。これらの図において、1はSi等からなる基板、2はソース/ドレイン等の拡散層、3はSiO<sub>2</sub>等からなる絶縁膜、4は絶縁膜3に形成されたコンタクトホール、5はTiN等からなるバリアメタル層、6はW等からなる高融点金属層、7はSiO<sub>2</sub>等からなる絶縁膜、8はバリアメタル層5をプラズマ表面処理する表面処理室、9はサセプタ、10はプラズマ発生用のRF電極、11は試料を搬送室12を介して表面処理室8から成長室13、あるいは成長室13から表面処理室8に出し入れさせるためのゲートバルブである。

次に、その製造方法について説明する。

まず、第1図(a)に示すように、例えばイオン注入により基板1にAs等の不純物を導入してn型の拡散層2を形成し、例えばCVD法により基板1上にSiO<sub>2</sub>を堆積して膜厚が例えば6000Åの絶縁膜3を形成し、例えばRIEにより絶縁膜3を選択的にエッチングして絶縁膜3に幅が例えば0.5μmのコンタクトホール4を形成するとともに、コンタクトホール4内に拡散層2が形成された基板1を露出させる。

次に、第1図(b)に示すように、例えばCVD法によりコンタクトホール4内の拡散層2とコンタクトを取るようにTiNを堆積して膜厚が例えば500Åのバリアメタル層5を形成した後、バリアメタル層5上に発生した自然酸化膜等を除去するために、フッ酸(硫酸でもよい)等の溶剤を用いてバリアメタル層5の表面処理を行う。次いで、第2図に示す表面処理室8内のサセプタ9上に試料を配置し、例えばNF<sub>3</sub>ガス(10sccm)とN<sub>2</sub>ガス(100sccm)の混合ガスを導入し、サセ

プラ9下のRF電極10にRFバイアスを印加することによりTiNからなるバリアメタル層5表面をプラズマ処理する(第1図(c))。

次に、バリアメタル層5表面処理後の試料を真空の搬送室12を介して表面処理室8から成長室13に移送し、例えばCVD法によりバリアメタル層5上にWを堆積して膜厚が例えば300nmの高融点金属層6を形成する。ここでのWの成膜条件はWF<sub>6</sub>、ガス10sccm、SiH<sub>4</sub>、ガス5sccm、H<sub>2</sub>、ガス200sccm、圧力200mTorr、成長温度400℃である。そして、第1図(d)に示すような拡散層2とコンタクトされるバリアメタル層5、高融点金属層6からなる配線層を得ることができる。なお、ここでのバリアメタル層5は基板1のSiと高融点金属層6のWとの熱拡散による反応を防止する機能を有する他、基板1と高融点金属層6との接着を強固に行うための接着層としての機能を有している。

すなわち、従来のバリアメタル層5を薬品処理のみした後高融点金属層6を形成する場合では高

融点金属層6の反射率がA<sub>2</sub>に対し43%(可視光線λ=400nm)と表面形状が荒れていたのに対し、本発明の上記実施例では、高融点金属層6の反射率がA<sub>2</sub>に対し51%と表面形状が従来例よりも滑らかであることが判った。したがって、高融点金属層36を従来よりもカバレッジ長く形成することができ、配線の多層化、平坦化をより一層実現することができる。

また、第3図に示すように、表面処理をしない場合(比較例1)、HF処理した場合(比較例2)及びArスパッタ処理した場合(比較例3)では高融点金属層6の反射率が全て低く表面形状が荒れていたのに対し、N<sub>2</sub>処理した場合(本発明1)、NF<sub>3</sub>処理した場合(本発明2)、NF<sub>3</sub>+N<sub>2</sub>(ラジカルのみ)処理した場合(本発明3)及びNF<sub>3</sub>+N<sub>2</sub>(イオン照射)処理した場合(本発明4)は反射率が比較例よりも全て高くなっており表面形状が滑らかになっていることが判った。また、本発明4のイオン照射した場合は本発明3のラジカル処理した場合よりも高融点金属層6の

反射率を高くすることができ、表面形状を滑らかにすることができ好ましいことが判った。

なお、本発明3、本発明4の表面処理条件は以下の通りである。

(本発明3)

(トライオード型): 10W、13.56MHz

基板にはバイアスはかか

らない、NF<sub>3</sub>: 10sccm、

N<sub>2</sub>: 100sccm、

圧力40mTorr、処理時間60秒。

(本発明4)

(平行平板型): 20W、13.56MHz

基板バイアスは約1.3kV、

NF<sub>3</sub>: 10sccm、N<sub>2</sub>: 100sccm、

圧力40mTorr、処理時間60秒。

(発明の効果)

本発明によれば、バリアメタル層上に高融点金属層を形成する際、高融点金属層を表面形状の荒れを生じないように滑らかに、かつカバレッジ良

く形成することができるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施例を説明する図であり、

第1図は一実施例の製造方法を説明する図、

第2図は一実施例の製造装置を示す概略図、

第3図は一実施例の効果の説明する図、

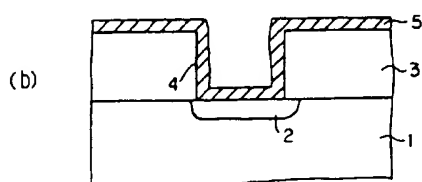
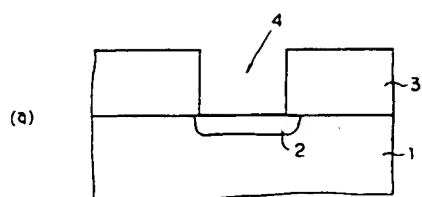
第4図は従来例の製造方法を説明する図である。

5 …… バリアメタル層、

6 …… 高融点金属層。

代理人 弁理士 井 桁 貞

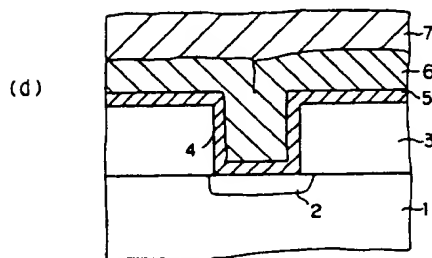
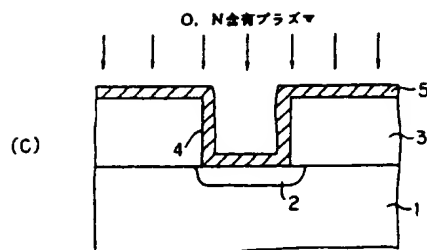




5 : パリアメタル層

一実施例の製造方法を説明する図

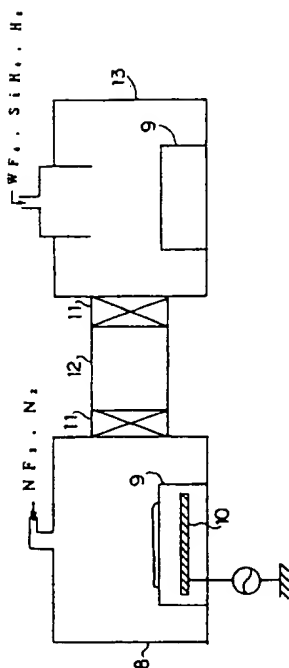
第 1 図



6 : 高融点金属層

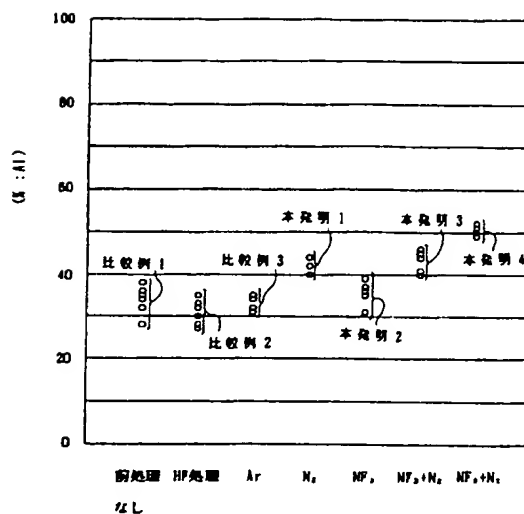
一実施例の製造方法を説明する図

第 1 図



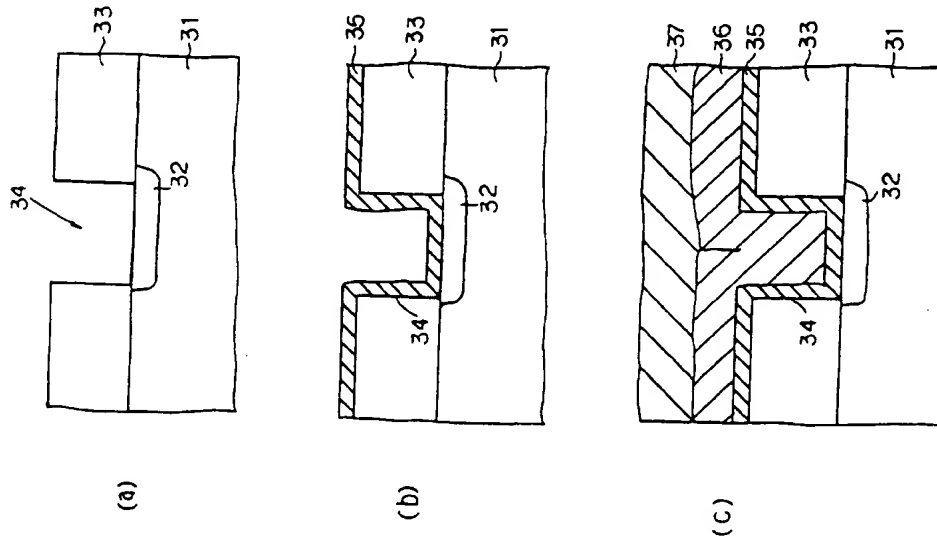
一実施例の製造装置を示す概略図

第 2 図



一実施例の効果の説明する図

第 3 図



従来例の製造方法を説明する図

第 4 図